

⑩ 日本国特許庁(JP) ⑪ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報(A) 昭60-245661

⑬ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和60年(1985)12月5日
C 08 L 33/12 7142-4J
C 08 K 3/00 6681-4J
// C 08 K 3/00 6681-4J
3:22 6681-4J
3:36 6681-4J 審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 有機-無機複合組成物

⑯ 特 願 昭59-99781

⑰ 出 願 昭59(1984)5月18日

⑱ 発 明 者 野 沢 修 新潟県北蒲原郡中条町協和町4-7 協和ガス化学工業株式会社中条工場内
⑱ 発 明 者 山 口 茂 新潟県北蒲原郡中条町協和町4-7 協和ガス化学工業株式会社中条工場内
⑱ 発 明 者 大 谷 三 夫 新潟県北蒲原郡中条町協和町4-7 協和ガス化学工業株式会社中条工場内
⑱ 発 明 者 荒 川 興 二 新潟県北蒲原郡中条町協和町4-7 協和ガス化学工業株式会社中条工場内
⑲ 出 願 人 協和ガス化学工業株式会社 東京都中央区日本橋3-8-2

明 細 書

1. 発明の名称

有機-無機複合組成物

2. 特許請求の範囲

(1) メタクリル系樹脂25〜60重量%、シリカ20〜55重量%および水酸化アルミニウム10〜20重量%からなり、かつシリカに対する水酸化アルミニウムの重量比率が0.3〜1.0であることを特徴とする有機-無機複合組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は大塚石のもつ外観の深みを呈し、硬度と加工性のバランス良くかつ良好な耐熱水性を有する有機-無機複合組成物に関する。

従来から無機充填剤を含有した樹脂硬化物は人工大理石として洗面化粧台、台所カウンター等のサニタリーウエアの用途に広く利用されているが、これらは不飽和ポリエステル樹脂あるいはエポキシ樹脂をマトリックス樹脂としているのが一般的であり、人工大理石としては外観および耐候性等

物性上今一歩の感をまねがれなかった。そして近年、システムキッチン等サニタリーウエアの高級化傾向に伴い、マトリックス樹脂としてメタクリル樹脂が使用されるに到り、その卓越した透明性からくる外観、硬さならびに熱的性質が要求性能と合致し、人工大理石としては最適のものと評価されつつあり、メタクリル樹脂をマトリックスとする人工大理石様有機-無機複合組成物に関する特許も数多く見られ、無機充填剤として水酸化アルミニウムを添加する方法(特公昭50-22586号、特公昭55-21776号)、シリカを添加する方法(特開昭51-5383号、特開昭55-4611号)、あるいはその他の無機充填剤も含めて添加する方法(特開昭54-10394号)等が開示されている。これら無機充填剤の中で水酸化アルミニウムあるいは水酸化マグネシウム等結合水を有するものは難燃性を付与することが公知であり、注釈外観から主として水酸化アルミニウムが用いられているが表面硬度が低く耐熱水性および耐溶剤性が低いという欠点を有する。また一方シリカ

およびアルミナは硬度が非常に高く良好であるが、^軟度を越せば切削加工性が著しく低下し、^軟加工を必要とする用途には適しておらず、また耐熱性付与効果はほとんど無いといえる。

本発明者らは上記欠点を克服すべく無機充填剤の種類、添加量および配合比率につき鋭意研究した結果、シリカと水酸化アルミニウムの特定量を特定比率で添加することにより大石石標の外観を呈し硬度と加工性がバランス良く改良され、かつ良好な耐熱水性を有することを見出し本発明を完成するに至った。

すなわち本発明はメタクリル系樹脂 25～60重量%、シリカ 20～55重量%および水酸化アルミニウム 10～20重量%からなり、かつシリカに対する水酸化アルミニウムの重量比率が0.3～1.0であることを特徴とする有機-無機複合組成物である。

本発明でのメタクリル系樹脂の添加量は25～60重量%、言い換えるとシリカと水酸化アルミニウムの総量が40～75重量%が好ましく、40

重量%未満では得られた複合組成物が均一ではなく樹脂と充填剤の分離が生じ、75重量%を越えるとメタクリル樹脂系シラップと無機充填剤の複合物の粘度が著しく高くなり均一混合が不可能となる。

また本発明ではシリカと水酸化アルミニウムの併用が重要であり、シリカ 20～55重量%および水酸化アルミニウム 10～20重量%でかつシリカに対する水酸化アルミニウムの添加比率が重量比で0.3～1.0を満たす必要である。シリカに対する水酸化アルミニウムの添加比率が0.3以下では切削加工性が低下し、1.0を越えると硬度が低下して耐熱性が悪くなるとともに耐熱水性も低下し好ましくない。

本発明でのメタクリル系樹脂とはメタクリル酸メチル単量重合体、置位量のメタクリル酸メチルと劣位量の共重合可能なビニル系単量体、例えばアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、シアニ化ビニル、芳香族ビニル等との共重合体、およびこれらをジビニル

ベンゼン、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等の架橋剤で架橋せしめた共重合体を総称する。

本発明の実施方法はこれらの単量体と重合体の混合物、すなわち単量体の部分重合物もしくは単量体と重合体を溶解したシラップを作成し、所定量のシリカ、水酸化アルミニウムおよび公知のラジカル重合開始剤を添加して充分攪拌混合した後、適当な容器に注入して脱気し、室温～90℃で重合硬化させ、場合によっては100℃以上の温度で熱処理することにより得られる。

本発明で用いるシラップ中の重合体含有率は10～35重量%でシラップの粘度は0.5～1.0ポイズ(25℃)が適当であるが、重合体含有量が低く粘度が低すぎると硬化に長時間を要し経済的に好ましくないばかりか発泡の恐れがある。また逆に重合体含有量が高く粘度が高すぎると作業性が

悪くなり好ましくない。従って基本重合体のシラップ作成に当っては連鎖移動剤を用いて公知の方法で重合度の調節を行なうことが有効である。一方、配合するシリカ、水酸化アルミニウムの形態は特に制限はないが平均粒径1～50μmのものが好ましい。

本発明でのラジカル重合開始剤としては公知のものが使用出来、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス-4-tert-ブチルシクロヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ(2-エチルヘキシル)パーオキシジカーボネート、1-ブチルパーオキシビバレート、ラウロイルパーオキシアジド、ベンゾイルパーオキシアジド、1-ブチルパーオキシ(2-エチルヘキサノエート)等の過酸化物質系開始剤、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルパレロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルパレロニトリル、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系開始剤、ベンゾイルパーオキシアジドとN, N-ジ(2-ヒドロキシプロピル)-p-トルイジン、N, N-

ジメチル-*p*-トルイジン、*N*、*N*-ジメチルアニリン等の第三級アミンの併用によるレドックス系開始剤が用いられ、さらに高温活性開始剤の併用も得られる有機-無機複合組成物の物性向上に有用である。

本発明の有機-無機複合組成物には、上記無機充填剤以外に公知の充填剤、例えば炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、アルミナ、マイカ、クレー、タルク等を無機充填剤重量の10重量%以下の範囲で添加可能であり、また公知の可塑剤、増粘剤、界面剤、安定剤、紫外線吸収剤などを必要に応じて使用してもよい。

以下実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、実施例中の有機-無機複合組成物の評価は次のように行なった。

表面硬度：ASTM D785（ロックウェル硬度試験法、Mスケール）

耐熱水性：2×2×1/8インチの平板試験片を90℃沸水中500時間浸漬後の吸水率および上記表面硬度の測定

外觀：眼み、光沢、白色度を目視判定

切削加工性：超硬チップソーHタイプ（庄田鉄工製）を用い、回転数3000 r.p.m. 試験片送り速度15 cm/min での切断性を判定。

実施例1～5、比較例1～4

部分重合して得られたメタクリル酸メチルシラップ（25℃における粘度3ポイズ）に、シリカ（クリスタライトAA、鶴岡炭素）および水酸化アルミニウム（ハイジライトH-310、昭和炭素）を各種割合で配合し均一混合した後、上記シラップ100重量部に対して、2'-アソビスイソフチロニトリル0.10重量部を添加して、減圧脱気後二枚のガラス製セル中に注入し、70℃で3時間焼いて120℃で2時間加熱硬化させた。得られた有機-無機複合組成物の評価結果を比較例を含めて第1表に示す。

実施例6～8、比較例5～7

メタクリル樹脂ビーズ（パラビーズHR、昭和ガス化学工業製）20重量%、メタクリル酸メチル75重量%およびトリメチロールプロパント

リメタクリレート5重量%からなるシラップ（25℃における粘度1.7ポイズ）に実施例1と同一のシリカおよび水酸化アルミニウムを各種割合で配合し均一混合した後、上記シラップ100重量部に対して、ペンソイルパーオキサイド0.20重量部、*N*、*N*-ジメチル-*p*-トルイジン0.10重量部を添加して減圧脱気後二枚のガラス製セル中に注入し、25℃で1時間20分、焼いて120℃で2時間加熱硬化させた。得られた有機-無機複合組成物の評価結果を比較例を含めて第2表に示す。

表 1 例

	シラップ (重量%)	シリカ (重量%)	水溶性アルミニウム (重量%)	水溶性アルミニウム/シリカ (重量比率)	凝固強度 (Mスケール)	耐熱水性		外 観	再加加工性
						沸水曝露	乾燥強度 (Mスケール)		
実施例 1	60	21	19	0.99	100	0.4	9.5	濁み、白色度良好	良 好
2	60	25	15	0.64	103	"	9.7	"	"
3	55	33	12	0.36	102	"	9.9	"	"
4	45	38	17	0.49	102	0.5	9.8	"	"
5	32	38	18	0.56	103	0.6	10.0	"	"
比較例 1	50	20	40	2.00	96	0.8	9.0	濁み、白色度良好	良 好
2	20	60	20	0.33	—	—	—	注加不可能	—
3	40	60	0	0.00	105	0.3	10.2	白色度不足	加すまで不良
4	40	0	60	—	95	1.3	9.5	濁み、白色度良好	良 好

表 2 例

	シラップ (重量%)	シリカ (重量%)	水溶性アルミニウム (重量%)	水溶性アルミニウム/シリカ (重量比率)	凝固強度 (Mスケール)	耐熱水性		外 観	再加加工性
						沸水曝露	乾燥強度 (Mスケール)		
実施例 6	60	22	18	0.82	101	0.4	9.6	濁み、白色度良好	良 好
7	40	45	15	0.33	102	"	9.8	"	"
8	35	50	15	0.30	103	0.6	9.9	"	"
比較例 5	50	10	40	4.00	99	1.0	8.4	濁み、白色度良好	良 好
6	70	20	10	0.50	101	0.3	9.7	相分離で不良	"
7	40	55	5	0.09	105	"	10.1	白色度不足	加すまで不良